

527,212
10 MAR 2005

Rec'd PCT/PTO

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. April 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/029175 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 7/06 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, MX, NO, US.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009981 (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 9. September 2003 (09.09.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 43 312.7 18. September 2002 (18.09.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Dusseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Heinz [DE/DE]; Sperberstrasse 5, 40789 Monheim (DE).
- Erklärung gemäß Regel 4.17:**
— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*
- Veröffentlicht:**
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: BOREHOLE TREATMENT AGENT CONTAINING LOW TOXIC OIL PHASE

(54) Bezeichnung: BOHRLOCHBEHANDLUNGSMITTEL MIT NIEDRIG-TOXISCHER ÖLPHASE

(57) **Abstract:** The invention relates to borehole treatment agent containing an aqueous phase and a non-aqueous oil phase, emulsifiers and, optionally, other usual additives, such as loading agents, fluid-loss additives, viscosity regulating additives, wetting agents, salts, bio targets, corrosion inhibitors, and/or an alkali reserve. The non-aqueous phase is completely or partially selected from the group which contains a) paraffin having 5 - 22 C-atoms and/or b) internal olefins having 12 - 30 C-atoms per molecule respectively in a mixture with c) carboxylic acid esters of general formula R-COO-R' wherein R represents a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having 15 - 25 C-atoms and R' represents a saturated, linear or branched alkyl radical having 3 - 22 C atoms. The invention is characterised in that the quotient of the toxicity of internal olefins of chain length C16/C18 (Standard 10) and the toxicity of the components of the non aqueous phase, measured according to the Leptocheirus plumulosus acute, static 96-hour/10 day sediment toxicity test (according to ASTM E 1367 - 92 & EPA/60018-94/025, section 11), is less than 1.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben werden Bohrlochbehandlungsmittel, enthaltend eine wässrige Phase und einer nichtwässrigen Ölphase, Emulgatoren und ggf. weitere übliche Additive, wie beispielsweise Beschwerungsmittel, fluid-loss Additive, viskositätsregulierende Additive, Netzmittel, Salze, Bioziele, Korrosionsinhibitoren, und/oder eine Alkalireserve, wobei die nichtwässrige Phase ganz oder teilweise ausgewählt ist aus der Gruppe der a) Paraffine mit 5 bis 22 C-Atomen und/oder b) internen Olefine mit 12 bis 30 C-Atomen im Molekül jeweils in Abmischung mit c) Carbonsäureestern der allgemeinen Formel R-COO-R', in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 15 bis 25 C-Atomen steht und R' einen gesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 3 bis 22 C Atomen bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass der Quotient aus der Toxizität von internen Olefinen der Kettenlänge C16/C18 (Standard 10) und der Toxizität der Bestandteile der nicht-wässrigen Phase, jeweils gemessen nach dem Leptocheirus plumulosus acute, static 96-hour/10 day sediment toxicity test (nach ASTM E 1367 - 92 & EPA/60018-94/025, Section 11), kleiner 1 ist.

BEST AVAILABLE COPY



WO 2004/029175 A1

- 5 Die Erfindung beschreibt Bohrlochbehandlungsmittel, die eine wässrige und eine Ölphase enthalten, wobei diese Ölphase besonders niedrige Toxizitätswerte gegenüber marinen Kleinstlebewesen aufweist.

10 Bohrlochbehandlungsmittel sind alle Arten von Hilfsflüssigkeiten, die bei der Erbohrung von Erdöl- oder Erdgas-Lagerstätten Einsatz finden können. Als charakteristisches Beispiel für solche Behandlungsmittel wird im nachfolgenden die Erfindung anhand von Bohrspülflüssigkeiten und darauf aufgebauten Bohrspülschlämmen beschrieben, die sowohl bei landgestützten als auch bei seegestützten Bohrungen Verwendung finden können. Das Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Abwandlung von Hilfsflüssigkeiten der hier betroffenen Art ist jedoch nicht darauf
15 beschränkt. In Betracht kommen die zahlreichen weiteren Hilfsflüssigkeiten des hier angesprochenen Sachgebiets. Als Beispiele seien benannt Spotting Fluids, Spacer, Packer Fluids, Hilfsflüssigkeiten für Workover und Stimulierung und für das Fracturing. Betroffen sind durch die Erfindung dabei sowohl Hilfsflüssigkeiten der genannten Art, die ölbasiert sind, d.h. mit einer geschlossenen Ölphase arbeiten, als auch Hilfsmittel, in denen die Ölphase in einer insbesondere
20 wässrigen geschlossenen Phase emulgiert ist. Bohrspülflüssigkeiten bzw. darauf aufgebaute Bohrspülschlämme sind charakteristische Beispiele der unterschiedlichen Möglichkeiten.

Bekannt sind einerseits wasserbasierte Bohrspülungen mit einem Gehalt an etwa 1 bis 50% emulgierter Ölphase - neben den anderen üblichen Hilfsstoffen einer solchen Bohrspülung - die auch
25 als O/W-Emulsionsspülungen bezeichnet werden. Auf der anderen Seite sind in breitem Umfang ölbasierte Spülungssysteme im praktischen Einsatz, bei denen das Öl die fließfähige Phase oder doch wenigstens einen substantiellen Anteil der fließfähigen Phase als geschlossene Ölphase bildet. Besondere Bedeutung haben hier die sogenannten Invert-Bohrspülschlämme, die auf der Basis W/O-Emulsionen eine disperse wässrige Phase in der geschlossenen Ölphase enthalten. Der Gehalt
30 an disperser wässriger Phase liegt üblicherweise im Bereich von wenigstens etwa 5 bis 10 Gew.-% bis zu etwa 50 bis 60 Gew.-%. Neben diesen W/O-Invert-Bohrspülschlämmen sind aber auch die sogenannten true-oil-Muds bekannt, deren Flüssigphase nahezu ausschließlich aus einer geschlossenen Ölphase gebildet ist, die allenfalls geringe Mengen - üblicherweise nicht mehr als etwa 5 bis 10 Gew.-% - an wässriger Phase dispergiert enthalten.

35

Die nicht-wässrige Phase derartiger Spülungssysteme wird durch die sogenannte Carrier-Fluid gebildet. Es handelt sich dabei in der Regel um Dieselöl, welches mit bestimmten Additiven versetzt die eigentliche Bohrspülung bildet. Mit Ende der achtziger Jahre kam aber der Bedarf nach umweltfreundlichen Spülungssystemen und somit Carrier-Fluids auf. Diese sollten insbesondere besser biologisch abbaubar sein, als das bislang eingesetzte Dieselöl. Neben diversen flüssigen Estern, wie sie z.B. in der EP 0 374 672 A1 beschrieben werden, wurden auch olefinische Kohlenwasserstoffe auf ihre Brauchbarkeit hin untersucht. Verwiesen sei hier exemplarisch auf die EP 0 765 368 A1 der Anmelderin, welche die Verwendung von sogenannten Alpha-Olefinen als Carrier-fluid zum Gegenstand hat.

Nach wie vor besteht aber das Bedürfnis, nach neuen Carrier-Fluids, da die bekannten Verbindungen häufig nicht unter allen Einsatzbedingungen brauchbar sind oder nicht die steigenden Anforderungen an biologisch Abbaubarkeit oder niedriger Toxizität erfüllen. Gerade das letztere Kriterium gewinnt zunehmend an Bedeutung, da immer mehr Bohrungen in ökologisch sensiblen Gebieten niedergebracht werden sollen. Dies gilt besonders bei sogenannten off-shore Bohrungen, also Bohrungen, die im Meeresboden niedergebracht werden.

Die Ermittlung der Toxizität einer Spülung erfolgt dabei in der Regel durch biologische Testungen, in denen marine Kleinstlebewesen den Bestandteilen der Spülung in unterschiedlicher Konzentration ausgesetzt werden. Ziel ist es, Spülungssysteme zu finden, die sowohl die physikalisch, technischen Anforderungen erfüllen, als auch eine möglichst geringe Toxizität gegenüber der Umwelt aufweisen. Es sei an dieser Stelle auch auf die physikalischen Belastungen der Bohrspülungen hingewiesen. Die Spülungen werden in großen Tüfen auf hohe Temperaturen, bis 250 °C und mehr, erhitzt, es herrschen hohe Drücke vor und dabei müssen die Verbindungen der Spülung gleichzeitig sowohl chemisch stabil bleiben als auch in ihrem Viskositätsverhalten keine starken Veränderung aufweisen und weiterhin auch unter den geschilderten Bedingungen eine stabile Emulsion ausbilden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere Bohrspülungen bereitzustellen, die sowohl in Bezug auf ihre anwendungstechnischen Eigenschaften als auch in Bezug auf die ökologische Verträglichkeit verbessert sind.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher Bohrlochbehandlungsmittel, enthaltend eine wässrige Phase und einer nicht-wässrigen Ölphase, Emulgatoren und ggf. weitere übliche Additive, wie beispielsweise Beschwerungsmittel, fluid-loss Additive, viskositätsregulierende Additive, Netzmittel, Salze, Biozide, Korrosionsinhibitoren, und/oder eine Alkalireserve, wobei die nichtwässrige Phase ganz oder teilweise ausgewählt ist aus der Gruppe der

a) Paraffine mit 5 bis 22 C-Atomen und/oder,

b) internen Olefine mit 12 bis 30 C-Atomen im Molekül

jeweils in Abmischung mit

c) Carbonsäureestern der allgemeinen Formel $R-COO-R'$, in der R für einen linearen oder

5 verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 15 bis 25 C-Atomen steht und R' einen gesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 3 bis 22 C-Atomen bedeutet,

oder aus Mischungen der Komponenten a) bis c), dadurch gekennzeichnet, dass der Quotient aus

der Toxizität von internen Olefinen der Kettenlänge C16/C18 (Standard IO) und der Toxizität der

Bestandteile der nicht-wässrigen Phase, jeweils gemessen nach dem Leptocheirus plumulosus

10 acute, static 96-hour/10 day sediment toxicity test (nach ASTM E.1367 - 92 & EPA/600/R-94/025, Section 11), kleiner 1 ist.

Die Toxizitätsprüfung mittels des oben genannten Leptocheirus-Tests nach ASTM E 1367 wird

seitens der Environmental Protection Agency (EPA) für solche Bohrspülsysteme vorgeschrieben, die

15 bei Bohrungen im Golf von Mexiko zum Einsatz kommen sollen. Um eine Vergleichbarkeit der

Ergebnisse zu erleichtern wird die Toxizität für eine Standard-Verbindung, nämlich ein Gemisch von

internen Olefinen der Kettenlängen C16/C18 verglichen mit den Ergebnissen der zu prüfenden

Carrier-Fluids. Der Quotient F (relative Toxizität) wird wie folgt gebildet: $F = \text{Toxizität (Standard)} /$

Toxizität (Carrier-Fluid). Die erfindungsgemäßen Spülungen enthalten Ölphasen, deren Wert für F

20 kleiner 1 ist, vorzugsweise kleiner 0,5 und in besonderen Fällen kleiner 0,4.

Wie die toxischen Untersuchungen zeigen, sind Kohlenwasserstoffe in bezug auf die Leptocheirus

plumulosus-Ergebnisse als ausgesprochen kritisch zu bezeichnen. Die folgende Tabelle verdeutlicht

diese Aussage:

Als Carrierfluid eingesetzte
Kohlenwasserstoffverbindungen

F

5	Verzweigte Paraffine	2,7	- 4,53
	LAO C14/16 70:30	3,15	
	Low tox. Mineralöl	17,41	
	C16/18 IO	1,19	- 1,94

- 10 Umso überraschender waren die Ergebnisse, bei denen Ester – basierend auf Gesamt-C-Kette C16 – C26, in der Lage sind, die Gesamtoxizität für Mischungen aus Kohlenwasserstoffen mit Ester auf die seitens EPA geforderten Kriterien einzustellen. Im folgenden sind Beispielhafte Mischungen mit ihren F-Werten aufgelistet:

15	Ölphase	Mischungsverhältnis	F-Wert
	Paraffin verzweigt	=	2,7
	Paraffin verzweigt + C20-22 = (OMC 586) 70:30	=	0,98/ 0,54
	Paraffin verzweigt + C20-22 = (OMC 586) 60:40	=	0,36
	Paraffin verzweigt + C20-22 = (OMC 586) 50:50	=	0,37
20	Paraffin verzweigt + C21 = (OMC 233) 50:50	=	0,37
	C16/18 IO	=	2,7
	C16/18 IO + C16-18 (OMC 1049) 50:50	=	0,87
	C16/18 IO + Misch. aus C16-18+ C20-22 40:40:20	=	0,90
	C16/18 IO + C16-C26 blend 50:50	=	0,96
25	LAO C14/16 70:30 + C20-22 OMC 586 50:50	=	2,5
	Low tox Mineralöl + C20-22 OMC 586 50:50	=	2,3

OMC586 bedeutet einen 2-Ethylhexanolester auf Basis gesättigter Fettsäuren C8-C14. OMC233 entspricht einem Isobutanolester auf Basis der C14-18 + C16-18-ungesättigten Fettsäuren.

- 30 OMC1049 bedeutet einen Octansäure-2-ethylhexylester. Alle Produkte von der Fa. Cognis.

- Die Ergebnisse zeigen, dass von den in der Bohrpraxis schon verwendeten Produkten, wie verzweigte Paraffine, LAO 14/16, low tox. Mineralöl und IO-C16/18, die beiden Produkte C14/16 LAO und das Low tox.-Mineralöl (durch keinen vertretbaren Esterzusatz) auf die EPA Referenzsubstanzen (IO C16/18 der Fa. Chevron) eingestellt werden können. Dies ist besonders
- 35

in bezug auf LAO überraschend, da verzweigte Paraffine in der Regel die höhere Toxizität aufweisen. Die Daten zeigen aber, dass es möglich ist, Bohrspülungs-Systeme auf Basis von IO sowie Paraffinölen (verzweigt und linear) mittels erfindungsgemäßem Zusatz von Estern oder Estermischungen herzustellen, welche einen Leptocheirus-Tox-Faktor <1 erreichen.

5

Die Ölphasen der erfindungsgemäßen Systeme enthalten die Komponenten a) und/oder b) alleine oder gemeinsam in Abmischung mit Estern c) sowie ggf. in Abmischung mit anderen geeigneten Ölphasen.

10 Komponente a)

Als Komponente a) werden erfindungsgemäß lineare oder verzweigte Paraffine mit 5 bis 22 C-Atomen eingesetzt. Paraffine - korrekter bezeichnet als Alkane - sind bekanntermaßen gesättigte Kohlenwasserstoffe, die für die linearen bzw. verzweigten Vertreter der allgemeine Summenformel C_nH_{2n+1} folgen. Die cyclischen Alkane folgen der allgemeinen Summenformel C_nH_{2n} . Besonders
15 bevorzugt sind die linearen und verzweigten Paraffine, wohingegen cyclische Paraffine weniger bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung von verzweigten Paraffinen. Weiterhin sind solche Paraffine bevorzugt, die bei Raumtemperatur flüssig sind, also solche mit 5 bis 16 C-Atomen pro Molekül. Es kann aber auch bevorzugt sein Paraffine mit 17 bis 22 C-Atome, die eine wachsartige Konsistenz aufweise einzusetzen. Bevorzugt ist es aber, Mischungen der
20 verschiedenen Paraffine einzusetzen, wobei es besonders bevorzugt ist, wenn diese Mischungen bei 21 °C noch flüssig sind. Solche Mischungen können z.B. aus Paraffinen mit 10 bis 21 C-Atomen gebildet werden. Mit Bezug auf die Toxizität, insbesondere beim Leptocheirus plumulosus Test schneiden Paraffine alleine in der Regel nicht ausreichend ab. Typische F-Werte für Paraffine liegen zwischen 2,7 bis 4,53.

25

Komponente b)

Als Komponente b) sind interne Olefine (im weiteren als IO abgekürzt) erfindungsgemäß einsetzbar. Dabei sind IO's ebenfalls an sich bekannte Verbindungen, die durch alle dem Fachmann dazu bekannten Verfahren hergestellt werden können. Die EP 0 787 706 A1 beschreibt z.B. ein Verfahren
30 zur Synthese von IOs durch Isomerisierung von Alpha-Olefinen an Sulfon- oder Persulfonsäuren. Charakteristisch ist, dass die so gewonnen IO linear sind und mindestens eine olefinische Doppelbindung enthalten, die sich nicht in der Alpha-Position der Alkylkette befindet. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß solche IO beziehungsweise IO-Gemische verwendet, welche IO mit 12 bis 30 C-Atomen im Molekül, vorzugsweise mit 14 bis 24 C-Atomen und
35 insbesondere mit bis zu 20 C-Atomen im Molekül enthalten. Vorzugsweise weisen die

erfindungsgemäß verwendeten Olefine nur eine olefinische Doppelbindung auf. Beim Leptocheirus-Test werden typischerweise F-Werte zwischen 1,1 und 2,0 erreicht.

Komponente c)

- 5 Weiterhin sind Ester der allgemeinen Formel $R-COO-R'$, in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 15 bis 25 C-Atomen steht und R' einen gesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen bedeutet, Bestandteil der erfindungsgemäßen Ölphasen. Auch derartige Ester sind bekannte chemische Verbindungen. Deren prinzipielle Verwendung in Bohrspülungen ist z.B. Gegenstand der EP 0 374 672 A1 bzw. der EP 0
- 10 374 671 A1. Die Leptocheirus-Werte für Ester liegen typischerweise im Bereich von 1,5 bis 0,2, sodass sich derartige Verbindungen allein bereits zur Ausbildung von niedrigtoxischen Ölphasen eignen können. Allerdings müssen dazu bestimmte Kettenlängen ausgewählt sein. Besonders bevorzugt ist die Verwendung solcher Ester deren Rest R für einen gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 15 bis 25 und R' für einen gesättigten Alkylrest mit 3 bis 10 C-Atomen steht. Die
- 15 gesättigten Verbindungen sind dabei im Besonderen bevorzugt. Es ist im Rahmen der erfinderischen Lehre bevorzugt dass in der Ölphase neben den Estern gemäß obiger Beschreibung maximal 15 Gew.-% (bezogen die Ölphase) an anderen Estern mit Resten R, die für Alkylreste mit mehr als 23 C-Atomen stehen, enthalten sind.
- 20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher solche Bohrspülungen, die neben der wässrigen Phase als Ölphase nur solche Ester der obigen allgemeinen Formel enthalten, deren Toxizität gemessen nach dem Leptocheirus-Test kleiner als 1 ist im Vergleich zum Standard IO. Die vorliegende Anmeldung beansprucht daher auch Bohrspülungen, enthaltend eine wässrige Phase und einer nicht-wässrigen Ölphase, Emulgatoren und ggf. weitere übliche Additive, wie
- 25 beispielsweise Beschwerungsmittel, fluid-loss Additive, viskositätsregulierende Additive, Netzmittel, Salze, Biozide, Korrosionsinhibitoren, und/oder eine Alkalireserve, wobei die nichtwässrige Phase zu mehr als 50 Gew.-% ausgewählt ist aus der Gruppe der Ester der allgemeinen Formel $R-COO-R'$ in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 15 bis 25 C-Atomen steht und R' einen gesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 3 bis 10 C-Atomen
- 30 bedeutet, wobei die nicht-wässrige Phase eine relative Toxizität, also den Quotient aus der Toxizität von internen Olefinen der Kettenlänge C16/C18 (Standard IO) und der Toxizität der Bestandteile der nicht-wässrigen Phase, jeweils gemessen nach dem Leptocheirus plumulosus acute, static 96-hour/10 day sediment toxicity test (nach ASTM E 1367 - 92 & EPA/600/R-94/025, Section 11), von kleiner als 1 aufweist.

Neben den Komponente a) und/oder b) und c) können noch andere, wasserunlösliche Bestandteile in den Ölphasen enthalten sein, sofern diese ökologisch verträglich sind. Weitere besonders geeignete Mischungsbestandteile der erfindungsgemäßen Ölphasen sind daher im Einzelnen:

- 5 (i) Ester aus C1-5-Monocarbonsäuren und 1- und/oder multifunktionellen Alkoholen, wobei Reste aus 1-wertigen Alkoholen wenigstens 6, bevorzugt wenigstens 8 C-Atome aufweisen und die mehrwertigen Alkohole bevorzugt 2 bis 6 C-Atome im Molekül besitzen,
 - (ii) Mischungen sekundärer Ester, ausgewählt aus der Gruppe der Propylcarboxylat, Butylcarboxylat, Pentylcarboxylat, Hexylcarboxylat, Heptylcarboxylat, Octylcarboxylat, 10 Nonylcarboxylat, Decylcarboxylat, Undecylcarboxylat, Dodecylcarboxylat, Tridecylcarboxylat, Tetradecylcarboxylat, Pentadecylcarboxylat, Hexadecylcarboxylat, Heptadecylcarboxylat, Octadecylcarboxylat, Nonadecylcarboxylat, Eicosylcarboxylat, Uneicocarboxylat, Doeicosylcarboxylat und Isomeren davon, wobei die sekundären Ester jeweils eine Carboxylat-Rest mit 1 bis 5 C-Atomen aufweisen, wasserunlösliche 15 Ether einwertiger Alkohole mit 6 bis 24 C-Atomen,
 - (iii) wasserunlösliche Alkohole mit 8 bis 36 C-Atomen
 - (iv) poly-Alphaolefine (PAO) und alpha-Olefine
 - (v) Mischungen der Komponente (i) bis (v)
- 20 Von der Mitverwendung ausgeschlossen sind allerdings lineare alpha-Olefine der Kettenlängen C14/C16 sowie sogenannte *low toxicity* Mineralölen, da diese auch bei erfindungsgemäßer Abmischung mit Estern der Gruppe c) nicht die gewünschte Toxizitätswerte erreichen. Ebenso ist die Mitverwendung von Dieselöl ausgeschlossen. Weiterhin ist die Mitverwendung von Methylestern ausgeschlossen, da diese aufgrund ihrer hohen Toxizität nicht geeignet sind, um niedrig toxische 25 Ölphasen im Sinne der Erfindung auszubilden. Unter bestimmten Bedingungen kann die Mitverwendung von derartigen Bestandteilen allerdings notwendig sein - die dann eingesetzten Mengen liegen aber nicht über 5 Gew.-%, vorzugsweise bei maximal 2 Gew.-%, bezogen auf die Ölphase.
- 30 Als weitere zwingender Bestandteil enthalten die erfindungsgemäßen Mittel Emulgatoren. Bei deren Auswahl kommt es entscheidend auf den Spülungstyp an. Für die Praxis brauchbare Emulgatoren zur Ausbildung von W/O-Emulsionen sind insbesondere ausgewählte oleophile Fettsäuresalze, beispielsweise solche auf Basis von Amidoaminverbindungen. Beispiele hierfür werden in der bereits zitierten US-PS 4,374,737 und der dort zitierten Literatur beschrieben.

Zur Herstellung von W/O-Emulsionen werden aber noch andere, vorzugsweise nicht-ionische Emulgatoren eingesetzt. Aus dem großen Bereich der nichtionischen Emulgatoren lassen sich erfindungsgemäß besonders geeignete Emulgatoren wenigstens einer der nachfolgenden Stoffklassen zuordnen: (Oligo)-Alkoxyate - insbesondere niedrig-Alkoxyate, wobei hier
5 entsprechenden Ethoxylaten und/oder Propoxylaten besondere Bedeutung zukommt - von lipophile Reste enthaltenden und zur Alkoxylierung befähigten Grundmolekülen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs. Dabei bedeutet niedrig in diesem Zusammenhang Werte von 2 bis 15 und insbesondere 2 bis 10 Teilen Alkoxyd pro Molekül Emulgator. Eine weitere wichtige Klasse nichtionischer Emulgatoren für die Zwecke der Erfindung sind Partialester und/oder Partialether
10 multifunktionaler Alkohole mit insbesondere 2 bis 6 C-Atomen und 2 bis 6 OH-Gruppen und/oder deren Oligomere mit lipophile Reste enthaltenden Säuren und/oder Alkoholen. Geeignet sind dabei insbesondere auch Verbindungen dieser Art, die zusätzlich in ihre Molekülstruktur (Oligo)-Alkoxyreste und dabei insbesondere entsprechende Oligo-Ethoxyreste eingebunden enthalten. Ein weiteres Beispiel für entsprechende Emulgatorkomponenten sind Alkyl(poly)glykoside langkettiger
15 Alkohole sowie die bereits benannten Fettalkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs beziehungsweise Alkylolamide, Aminoxide und Lecithine. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien aus den hier aufgezählten Stoffklassen geeigneter Emulgatorkomponenten zusätzlich die folgenden Vertreter benannt: Die (Oligo)-Alkoxyate von lipophile Reste enthaltenden Grundmolekülen können sich insbesondere von ausgewählten Vertretern aus den nachfolgenden Klassen der lipophile Reste
20 enthaltenden Grundmoleküle ableiten: Fettalkohole, Fettsäuren, Fettamine, Fettamide, Fettsäure- und/oder Fettalkoholester und/oder -ether, Alkanolamide, Alkylphenole und/oder deren Umsetzungsprodukte mit Formaldehyd sowie weitere Umsetzungsprodukte von lipophile Reste enthaltenden Trägermolekülen mit niederen Alkoxiden. Beispiele für Partialester und/oder Partialether multifunktionaler Alkohole sind insbesondere die entsprechenden Partialester mit
25 Fettsäuren, beispielsweise von der Art der Glycerinmono- und/oder -diester, Glykolmonoester, entsprechende Partialester oligomerisierter multifunktionaler Alkohole, Sorbitanpartialester und dergleichen sowie entsprechende Verbindungen mit Ethergruppierungen.

Vorzugsweise werden die Ölphasen gebildet durch Mischungen der Komponenten a) und/oder b) mit
30 den Esterölen c) im Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise von 5 : 1 bis 1 : 1 und insbesondere von 3 : 1 bis 1 : 1, um die gewünschte relative Toxizität zu erreichen.

Die Bohrlochbehandlungsmittel der vorliegenden Erfindungen liegen vorzugsweise als Wasser-in-Öl Emulsion (W/O) vor, d.h. dass eine homogene Ölphase die feindisperse wässrige Phase
35 umschließt. Besonders bevorzugt ist die Ausführung der vorliegenden erfindungsgemäßen Mittel als

Bohrspülung. Die erfindungsgemäßen Mittel weisen vorzugsweise Gewichtsverhältnis zwischen der wässerigen- und der Ölphase 50 : 50 bis 1 : 99, vorzugsweise 30 : 70 bis 20 : 80 und insbesondere 10 : 90 auf. Dabei ist es bevorzugt, dass die Ölphase zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 80 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% aus Verbindungen a) und/oder b) und c) besteht. Weiterhin sind solche Bohrlochbehandlungsmittel bevorzugt, deren Ölphase zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 80 Gew.-% und insbesondere zu 100 Gew.-% aus den Komponente a) bis c) gebildet werden. Die Gew.-%-Angaben beziehen sich hier auf das Gewicht der Ölphase.

Es kann vorteilhaft sein, dass die nicht-wässrige Ölphase der erfindungsgemäßen Mittel zu 100 Gew.-% aus Abmischungen der Komponente a) und/ oder b) und c) besteht. Weiterhin kann es vorteilhaft sein, wenn nur Mischungen aus a) und c) oder, vorzugsweise nur b) und c) in den Ölphasen der erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sind.

Die Ölphasen der erfindungsgemäßen Mittel weisen vorzugsweise Pourpoints unterhalb 0°C, vorzugsweise unterhalb -5 °C (gemessen nach DIN ISO 3016: 1982-10) auf. Die Brookfieldviskosität der Ölphasen beträgt bei 0 °C höchstens 50 mPas. Die erfindungsgemäßen Bohrlochbehandlungsmittel weisen, sofern sie als ölbasierte Bohrspülung vom W/O-Typ ausgebildet sind, eine plastische Viskosität (PV) im Bereich von 10 bis 70 mPas und eine Fließgrenze (Yield-Point YP) von 5 bis 60 lb/100 ft² jeweils bestimmt bei 50 °C, auf. Die kinematische Viskosität der Ölphase gemessen nach Ubbelohde bei 20 °C sollte vorzugsweise höchstens 12 mm²/sec betragen. Die wässrige Phase der erfindungsgemäßen Mittel weist vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 12, vorzugsweise von 7,5 bis 11 und insbesondere von 8 bis 10 auf.

Neben den oben aufgeführten Bestandteilen, enthalten die erfindungsgemäßen Mittel noch Additive, beispielsweise Beschwerungsmittel, fluid-loss Additive, viskositätsregulierende Additive, Netzmittel, Salze, Biozide, Korrosionsinhibitoren, und/oder eine Alkalireserve. Es gelten hier die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten für die Zusammensetzung der jeweiligen Behandlungsflüssigkeiten, für die im nachfolgenden anhand entsprechender Bohrspülschlämme beispielhafte Angaben gemacht werden. Die Additive können wasserlöslich, öllöslich und/oder wasser- bzw. öl-dispergierbar sein.

Klassische Additive können sein: fluid-loss-Additive, Strukturviskosität aufbauende lösliche und/oder unlösliche Stoffe, Alkalireserven, Mittel zur Inhibierung des unerwünschten Wasseraustausches zwischen erbohrten Formationen - z. B wasserquellbare Tone und/oder Salzschiechten - und der z. B. wasserbasierten Spülflüssigkeit, Netzmittel zum besseren Aufziehen der emulgierten Ölphase auf Feststoffoberflächen, z. B. zur Verbesserung der Schmierwirkung, aber auch zur Verbesserung des oleophilen Verschlusses freigelegter Gesteinsformationen, bzw. Gesteinsflächen, Biocide,

beispielsweise zur Hemmung des bakteriellen Befalls von O/W-Emulsionen und dergleichen. Nur auszugsweise sei dementsprechend zitiert: Feindisperse Zusatzstoffe zur Erhöhung der Spüldichte: Weit verbreitet ist das Bariumsulfat (Baryt), aber auch Calciumcarbonat (Calcit) oder das Mischcarbonat von Calcium und Magnesium (Dolomit) finden Verwendung.

- 5 Mittel zum Aufbau der Strukturviskosität, die gleichzeitig auch als fluid-loss-Additive wirken: In erster Linie ist hier Bentonit bzw. hydrophobierter Bentonit zu nennen. Für Salzwasserspülungen kommt anderen vergleichbaren Tonen, insbesondere Attapulgit und Sepiolith in der Praxis beträchtliche Bedeutung zu.

- Auch der Mitverwendung organischer Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen
10 Ursprungs kann beträchtliche Bedeutung in diesem Zusammenhang zukommen. Zu nennen sind hier insbesondere Stärke oder chemisch modifizierte Stärken, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Guar gum, Synthangum oder auch rein synthetische wasserlösliche und/oder wasserdispersierbare Polymerverbindungen, insbesondere von der Art der hochmolekularen Polyacrylamidverbindungen mit oder ohne anionische bzw. kationische
15 Modifikation. Verdünner zur Viskositätsregulierung: Die sogenannten Verdünner können organischer oder anorganischer Natur sein, Beispiele für organische Verdünner sind Tannine und/oder Quebracho-Extrakt. Weitere Beispiele hierfür sind Lignit und Lignitderivate, insbesondere Lignosulfonate.

- Wie zuvor allerdings angegeben, wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung auf die
20 Mitverwendung toxischer Komponenten gerade hier verzichtet, wobei hier in erster Linie die entsprechenden Salze mit toxischen Schwermetallen wie Chrom und/oder Kupfer zu nennen sind. Ein Beispiel für anorganische Verdünner sind Polyphosphatverbindungen. Den unerwünschten Wasseraustausch mit beispielsweise Tonen inhibierende Zusatzstoffe: In Betracht kommen hier die aus dem Stand der Technik zu öl- und wasserbasierten Bohrspülungen bekannten Zusatzstoffe.
25 Insbesondere handelt es sich dabei um Halogenide und/oder Carbonate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, wobei entsprechenden Kaliumsalzen gegebenenfalls in Kombination mit Kalk besondere Bedeutung zukommen kann.

- Alkalireserven: In Betracht kommen hier auf das Gesamtverhalten der Spülung abgestimmte anorganische und/oder organische Basen, insbesondere entsprechende basische Salze bzw.
30 Hydroxide von Alkali- und/oder Erdalkalimetallen sowie organische Basen. Besonders bevorzugt ist hier die Verwendung von Kalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) als Alkalireserve. Typische Gehalte von Kalk in den Bohrspülungen liegen zwischen 1 und 6 lb/bbl, wobei es entscheiden auf die Art und Zusammensetzung der Ölphase ankommt, welchen Mengen verwendet werden können. Art und Menge dieser basischen Komponenten sind vorzugsweise so gewählt und aufeinander abgestimmt,
35 dass im Falle von hydrolyseanfälligen Estern, insbesondere ungesättigten Estern der Kohlenstoffzahl

C16 bis C 24 keine übermäßige Hydrolyse auftritt, da die entstehenden Reaktionsprodukte, insbesondere die Fettsäuren, die Stabilität der Emulsionsbohrspülung beeinträchtigen können. Es ist in diesen Fällen bevorzugt, eine Alkalireserve in der Spülung bereitzustellen, die maximal einer Konzentration von 2 lb/bbl der basischen Komponente, vorzugsweise von Kalk in der Spülung unter Arbeitsbedingungen entspricht.

Auf dem Gebiet der organischen Basen ist begrifflich zu unterscheiden zwischen wasserlöslichen organischen Basen - beispielsweise Verbindungen vom Typ des Diethanolamins - und praktisch wasserunlöslichen Basen ausgeprägt oelophilen Charakters. Gerade die Mitverwendung auch solcher öllöslichen Basen im Rahmen der vorliegenden Erfindung fällt in die Lehre. Oleophile Basen dieser Art, die sich insbesondere durch wenigstens einen längeren Kohlenwasserstoffrest mit beispielsweise 8 bis 36 C-Atomen auszeichnen, sind dann allerdings nicht in der wässrigen Phase sondern in der Ölphase gelöst. Hier kommt diesen basischen Komponenten mehrfache Bedeutung zu. Einerseits können sie unmittelbar als Alkalireserve wirken. Zum anderen verleihen sie dem dispergierten Öltröpfchen einen gewissen positiven Ladungszustand und führen damit zu erhöhter Interaktion mit negativen Flächenladungen, wie sie insbesondere bei hydrophilen und zum Ionenaustausch befähigten Tonen anzutreffen sind. Erfindungsgemäß kann damit Einfluss auf die hydrolytische Spaltung und den oleophilen Verschluß wasserreaktiver Gesteinsschichten genommen werden. Die Menge der jeweils eingesetzten Hilfs- und Zusatzstoffe bewegt sich grundsätzlich im üblichen Rahmen und kann damit der zitierten einschlägigen Literatur entnommen werden.

Die Verwendung der Ester der Gruppe c) in Abmischung mit den Komponente a) und/oder b) führt dazu, dass Ölphasen mit niedriger relativer Toxizität gegenüber dem marinen Kleinstlebewesen *Leptocheirus plumulosus* erhalten werden können.

Weiterhin werden aber durch den Zusatz von Estern der allgemeinen Formel $R-COO-R'$ in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 15 bis 25 C-Atomen steht und R' einen gesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 3 bis 10 C-Atomen bedeutet, die Schmiereigenschaften von Bohrspülungen, enthaltend eine wässrige Phase und einer nicht-wässrigen Ölphase, Emulgatoren und ggf. weitere übliche Additive, wie beispielsweise Beschwerungsmittel, fluid-loss Additive, viskositätsregulierende Additive, Netzmittel, Salze, Biozide, Korrosionsinhibitoren, und/oder eine Alkalireserve, deutlich verbessert. Vorzugsweise werden zwischen 5 und 15 Gew.-%, insbesondere von 8 bis 12 Gew.-% an diesen Estern in der Ölphase eingesetzt, um den gewünschten Schmierungs-Effekt zu erzielen.

Weiterhin kann durch Zusatz der Ester der allgemeinen Formel $R-COO-R'$ in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 15 bis 25 C-Atomen steht und R'

einen gesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 3 bis 10 C-Atomen bedeutet, zu Ölphasen von üblichen Bohrspülungen der Einsatz von Strukturbildner, vorzugsweise Produkte auf Basis von ggf. chemisch oder physikalisch modifizierten Tonen, z.B. Bentonite, verringert werden. Zu Einzelheiten wird auf die einschlägige Literatur verwiesen, hier z.B. das "Manual of Drilling Fluid Technology", NL Baroid, 1979, Kapitel "Fundamental Characteristics of Drilling Fluids" und insbesondere die Offenbarung der Seiten 5 bis 8. Somit entstehen beträchtliche Kostenvorteile gegenüber Spülungen nach dem Stand der Technik. Die Einsatzmengen der erfindungsgemäß verwendeten Ester liegt dabei bei zwischen 15 und 100 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 100 Gew.-% und insbesondere von 50 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Menge der Ölphase. Durch die erfindungsgemäßen Ölphasen kann der Anteil an Strukturbildnern auf Ton-Basis deutlich reduziert werden. Es ist sogar möglich, Ton-freie Spülungen zu formulieren. Vorzugsweise werden die Ester im Sinne der Erfindung bei Emulsionbohrspülungen des Invert-Typs, also W/O verwendet.

Beispiele

Im folgenden sind Beispiele für die erfindungsgemäßen niedrig-toxischen Bohrspülungen aufgeführt:
Es wurden vier unterschiedliche Spülungen hergestellt, die auf folgender Rahmenrezeptur beruhen:

5

Ölphase	0,567 bbl	
Wasser	0,148 bbl	
organophiler Bentonit	2,0 bbl	Geltone, Fa. Baroid
Emulgator	8,0 bbl	(EZ-Mul NTE, Fa. Baroid)
10 fluid loss Additiv	8,0 bbl	(Duratone HT, Fa. Baroid)
Kalk	1,0 bbl	
CaCl ₂ * 2 H ₂ O	18,0 bbl	
Barite	326,1 bbl	

15 Öl/Wasser-Verhältnis: 80/20

Beispiel 1

Für das Beispiel 1 wurde als Ölphase eine Mischung (50 : 50 w/w) aus 0,284 bbl eines IO-Gemisches aus IOs mit C16 / C18 und einem gesättigten Monocarbonsäureester auf Basis von
20 Monocarbonsäuren mit 20 bis 22 C-Atomen und 2-Ethylhexanol eingesetzt (OMC 586, Fa. Cognis).
Der F-Wert betrug 0,87.

In den folgenden Tabellen sind die rheologischen Kenndaten jeweils vor und nach 16 h Alterung der Spülungen bei 250 °F aufgeführt. Die Messungen der rheologischen Daten erfolgten immer gemäß API bulletin RP 13 B-2.

25

	ungealtert	gealtert	
Plastische Viskosität (PV)	25	25	cP
Fließgrenze (YP)	17	14	lb/100 ft ²
Gelstärke 10sec/10 min.	7/8	6/6	lb/100 ft ²

30

Vergleichsbeispiel 1

Die Spülung des Vergleichsbeispiels enthielt in der Ölphase nur ein IO-Gemisch auf Basis IO mit C16 / C18. Der F-Wert betrug aber 2,7.

35

	ungealtert	gealtert	
Plastische Viskosität (PV)	28	20	cP
Fließgrenze (YP)	14	5	lb/100 ft ²
Gelstärke 10sec/10 min.	6/7	4/6	lb/100 ft ²

Es konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von Ester/Paraffin-Mischungen die Herstellung niedrig-toxischer Bohrspülungen erlaubt, ohne dass es zu einer Einschränkung der Gebrauchseigenschaften kommt.

5 Beispiel 2

Für das Beispiel 2 wurde eine Spülung analog zu Beispiel 1 verwendet, allerdings wurde der Gehalt des Fluid loss Additives auf 4 lb reduziert. Der F-Wert betrug 0,87.

	ungealtert	gealtert	
10 Plastische Viskosität (PV)	22	21	cP
Fließgrenze (YP)	11	12	lb/100 ft ²
Gelstärke 10sec/10 min.	5/6	5/7	lb/100 ft ²

15 Vergleichsbeispiel 2:

Wiederum wurde als Vergleichsbeispiel eine Spülung mit ausschließlich IO in der Ölphase verwendet.

	ungealtert	gealtert	
20 Plastische Viskosität (PV)	17	18	cP
Fließgrenze (YP)	6	11	lb/100 ft ²
Gelstärke 10sec/10 min.	3/4	3/4	lb/100 ft ²

25 Beispiel 3

Folgende Aufstellung zeigt den Vergleich von Ölphasen auf Basis von Paraffin zu einer Ölphase auf Basis einer 1 :1 Paraffin / Ester-Mischung (Ester: OMC586). Paraffin von der Fa. Petro Canda, Typ: Puredrill IA-35. Die restlichen Bestandteile der Spülung entsprachen der obigen Rahmenrezeptur.

30 Beispiele nach Alterung (16h, 250 °F), Öl/Wasser: 80/20 :

	Paraffin	Paraffin Ester 1:1	Paraffin	Paraffin Ester 1:1	Paraffin	Paraffin Ester 1:1	Paraffin	Paraffin Ester 1:1
Geltone lb/bbl	0	0	0,5	0,5	1	1	2	2
PV	20	20	18	20	20	22	22	25
YP	2	10	3	14	3	11	3	12

Beispiele (vor Alterung)

	Paraffin	Paraffin Ester 1:1	Paraffin	Paraffin Ester 1:1	Paraffin	Paraffin Ester 1:1
Geltone lb/bbl	0	0	1	1	2	2
PV	18	23	19	22	23	27
YP	2	15	4	17	4	17

Wie den obenstehenden Ergebnissen zu entnehmen ist, ist es möglich, Systeme auf Basis Paraffin-Ester-Mischungen mit deutlich reduzierten Geltone-Gehalt zu formulieren. Versuche, solche Effekte mittels Mischungen aus unterschiedlichen aromatenfreien/-armen Kohlenwasserstoffen zu erzielen, brachten keinen Erfolg.

Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Basisviskosität von Ölphasen. Hier gemessen nach Ubbelohde, bei 20 °C mit den Kapillarenfaktoren: $c = 0,009987$, $c = 0,009933$, $c = 0,029$. Die kinematische Viskosität ergibt sich aus der Formel: $v = \Delta t \times c$. Alles Ester auf Basis 2-Ethylhexanol.

Beispiele:

IO-C _{16/18} + C ₂₀₋₂₂ -Ester	1:1	6,1 mm ² /s
Paraffin verzweigt + C ₁₅₋₁₇ -Ester	1:1	4,9 mm ² /s
Paraffin verzweigt + C ₂₀₋₂₂ -Ester	1:1	7,2 mm ² /s
15 Paraffin verzweigt + C ₁₅₋₁₇ Ester+ C ₂₄₋₂₆ -Ester	1:1:0,5	6,1 mm ² /s
Paraffin verzweigt + C ₂₄₋₂₆ -Ester	1:1	9,3 mm ² /s

Patentansprüche

1. Bohrlochbehandlungsmittel, enthaltend eine wässrige Phase und einer nicht-wässrigen Ölphase, Emulgatoren und ggf. weitere übliche Additive, wie beispielsweise
5. Beschwerungsmittel, fluid-loss Additive, viskositätsregulierende Additive, Netzmittel, Salze, Biozide, Korrosionsinhibitoren, und/oder eine Alkalireserve, wobei die nichtwässrige Phase ganz oder teilweise ausgewählt ist aus der Gruppe der
 - a) Paraffine mit 5 bis 22 C-Atomen und /oder
 - b) internen Olefine mit 12 bis 30 C-Atomen im Molekül
10. jeweils in Abmischung mit
 - c) Carbonsäureestern der allgemeinen Formel $R-COO-R'$, in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 15 bis 25 C-Atomen steht und R' einen gesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 3 bis 22 C-Atomen bedeutet,
15. dadurch gekennzeichnet, dass der Quotient aus der Toxizität von internen Olefinen der Kettenlänge C16/C18 (Standard IO) und der Toxizität der Bestandteile der nicht-wässrigen Phase, jeweils gemessen nach dem Leptocheirus plumulosus acute, static 96-hour/10 day sediment toxicity test (nach ASTM E 1367 - 92 & EPA/600/R-94/025, Section 11), kleiner 1 ist.
20. 2. Bohrlochbehandlungsmittel, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Wasser-in-Öl (W/O) Emulsion vorliegen.
3. Bohrlochbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als Bohrspülung ausgestaltet ist.
25. 4. Bohrlochbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis zwischen der wässrigen- und der Ölphase 50 : 50 bis 1 : 99, vorzugsweise 30 : 70 bis 20 : 80 und insbesondere 10 : 90 beträgt.
30. 5. Bohrlochbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Ölphase zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 80 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% aus Verbindungen a) und/oder b) und c) besteht.

6. Bohrlochbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a) ausgewählt ist aus der Gruppe der linearen oder verzweigten Paraffine mit 10 bis 21 C-Atomen, wobei verzweigte Paraffine besonders bevorzugt sind.
- 5 7. Bohrlochbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) ausgewählt ist aus der Gruppe der internen Olefine mit 12 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 14 bis 24 und insbesondere mit bis zu 20 C-Atomen.
- 10 8. Bohrlochbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente c) ausgewählt ist aus Estern der Formel $R-COOR'$ in denen R für gesättigte oder ungesättigte lineare Alkylreste mit 15 bis 23 C-Atomen steht und R' einen linearen oder verzweigten, gesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen bedeutet.
- 15 9. Bohrlochbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass neben den Estern gemäß Anspruch 7, maximal 15 Gew.-% (bezogen die Ölphase) an Estern mit Resten R, die für Alkylreste mit mehr als 23 C-Atomen stehen, enthalten sind.
- 20 10. Bohrlochbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtwässrige Ölphase zu 100 Gew.-% aus den Verbindungen a) und/oder b) und c) besteht.
11. Bohrlochbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtwässrige Ölphase zum mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 80 Gew.-% und insbesondere zu 100 Gew.-% Abmischungen aus Verbindungen b) und c) enthält.
- 25 12. Bohrlochbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass neben den Verbindungen a) bis c) noch weitere, ökologisch verträgliche wasserunlösliche Komponente enthalten sind.
- 30 13. Bohrlochbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Komponente Ester aus C1-C5 Monocarbonsäuren mit 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen Verwendung finden, wobei die Alkohole mindestens 6, vorzugsweise mindestens 8 und die mehrwertigen Alkohole 2 bis 6 C-Atome im Molekül aufweisen.
- 35 14. Bohrlochbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Komponente Mischungen sekundärer Ester, ausgewählt aus der Gruppe der

Propylcarboxylat, Butylcarboxylat, Pentylcarboxylat, Hexylcarboxylat, Heptylcarboxylat, Octylcarboxylat, Nonylcarboxylat, Decylcarboxylat, Undecylcarboxylat, Dodecylcarboxylat, Tridecylcarboxylat, Tetradecylcarboxylat, Pentadecylcarboxylat, Hexadecylcarboxylat, Heptadecylcarboxylat, Octadecylcarboxylat, Nonadecylcarboxylat, Eicosylcarboxylat, Uneicocarboxylat, Doeicosylcarboxylat und Isomeren davon, wobei die sekundären Ester jeweils eine Carboxylat-Rest mit 1 bis 5 C-Atomen aufweisen, in der nichtwässrigen Ölphase enthalten sind.

15. Bohrlochbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtwässrige Ölphase einen Pourpoint unterhalb 0°C, vorzugsweise unterhalb -5 °C aufweist.
16. Bohrlochbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 15, als ölbasierte Bohrspülung vom W/O-Typ eine plastische Viskosität (PV) im Bereich von 10 bis 70 mPas und eine Fließgrenze (Yield-Point YP) von 5 bis 60 lb/100 ft² jeweils bestimmt bei 50 °C, aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtwässrige Ölphase eine Brookfield-Viskosität, bei 0 °C von höchstens 50 mPas aufweist.
17. Bohrlochbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es als ölbasierte Bohrspülung vom W/O-Typ eine plastische Viskosität (PV) im Bereich von 10 bis 60 mPas und eine Fließgrenze (Yield-Point YP) von 5 bis 40 lb/100 ft² jeweils bestimmt bei 50 °C, aufweist.
18. Bohrlochbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Ölphase eine Viskosität nach Ubbelohde bei 20 °C von maximal 12 mm²/sec aufweist.
19. Bohrlochbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Phase einen pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 12, vorzugsweise von 7,5 bis 11 und insbesondere von 8 bis 10 aufweist.

20. Bohrllochbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtwässrige Ölphase Abmischungen der Komponenten a) oder b) und c) im Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise von 5 : 1 bis 1 : 1 und insbesondere von 3 : 1 bis 1 : 1 enthalten.
21. Bohrllochbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass es nichtwässrige Komponenten b) enthält, deren relative Toxizität in Verhältnis zu Standard IO der Kettenlänge C16/C18 größer als 1 ist, wobei in der nichtwässrigen Ölphase Verbindungen gemäß c) enthalten sein müssen.
22. Verwendung von Abmischungen aus a) linearen oder verzweigten Paraffinen mit 10 bis 22 C-Atomen und/oder b) internen Olefinen mit 12 bis 30 C-Atomen im Molekül mit c) Carbonsäureester der allgemeinen Formel $R-COO-R'$, in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 15 bis 25 C-Atomen steht und R' einen gesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 3 bis 22 C-Atomen bedeutet, zur Herstellung von Invert-Bohrspülungen geringer Toxizität.
23. Verwendung von Estern der Formel $R-COO-R'$, in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 15 bis 25 C-Atomen steht und R' einen gesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 3 bis 22 C-Atomen bedeutet, als Mischungsbestandteil in Invert-Bohrspülungen, die Paraffine und/oder interne Olefine als Bestandteile der Ölphase enthalten, zur Verringerung der Toxizität der Ölphase der Invert-Bohrspülungen, gemessen nach dem *Leptocheirus plumulosus* acute, static 96-hour/10 day sediment toxicity test (nach ASTM E 1367 - 92 & EPA/600/R-94/025, Section 11).
24. Bohrspülung, enthaltend eine wässrige Phase und einer nicht-wässrigen Ölphase, Emulgatoren und ggf. weitere übliche Additive, wie beispielsweise Beschwerungsmittel, fluid-loss Additive, viskositätsregulierende Additive, Netzmittel, Salze, Biozide, Korrosionsinhibitoren, und/oder eine Alkalireserve, wobei die nichtwässrige Phase zu mehr als 50 Gew.-% ausgewählt ist aus der Gruppe der Ester der allgemeinen Formel $R-COO-R'$ in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 15 bis 25 C-Atomen steht und R' einen gesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 3 bis 10 C-Atomen bedeutet, wobei die Bohrspülung eine relative Toxizität, also dem Quotient aus der Toxizität von internen Olefinen der Kettenlänge C16/C18 (Standard IO) und der Toxizität der Bestandteile der

nicht-wässrigen Phase, jeweils gemessen nach dem Leptocheirus plumulosus acute, static 96-hour/10 day sediment toxicity test (nach ASTM E 1367 - 92 & EPA/600/R-94/025, Section 11), von kleiner als 1 aufweist.

- 5 25. Verwendung von Estern der allgemeinen Formel $R-COO-R'$ in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 15 bis 25 C-Atomen steht und R' einen gesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 3 bis 10 C-Atomen bedeutet, als Zusatz zu Bohrspülungen, enthaltend eine wässrige Phase und einer nicht-wässrigen Ölphase, Emulgatoren und ggf. weitere übliche Additive, wie beispielsweise Beschwerungsmittel, fluid-
10 loss Additive, viskositätsregulierende Additive, Netzmittel, Salze, Biozide, Korrosionsinhibitoren, und/oder eine Alkalireserve, zur Verbesserung der Schmiereigenschaften der Bohrspülungen.
- 15 26. Verwendung von Estern der allgemeinen Formel $R-COO-R'$ in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 15 bis 25 C-Atomen steht und R' einen gesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 3 bis 10 C-Atomen bedeutet, als Zusatz zu Bohrspülungen, enthaltend eine wässrige Phase und einer nicht-wässrigen Ölphase, Emulgatoren und ggf. weitere übliche Additive, wie beispielsweise Beschwerungsmittel, fluid-
20 loss Additive, viskositätsregulierende Additive, Netzmittel, Salze, Biozide, Korrosionsinhibitoren, und/oder eine Alkalireserve, zur Verringerung des Anteils an Strukturbildnern auf Basis von ggf. chemisch oder physikalisch modifizierten Tonen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/09981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	US 2003/144153 A1 (BURROWS-LAWSON KIMBERLY ET AL) 31 July 2003 (2003-07-31) paragraph '0102! paragraph '0064! - paragraph '0071! ----	1-26
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200380 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H01, AN 2003-865897 XP002267202 & WO 03 093392 A (PETROLEUM OIL & GAS CORP SOUTH AFRICA PR), 13 November 2003 (2003-11-13) abstract ----	1-26
A	US 5 869 434 A (VON TAPAVICZA STEPHAN ET AL) 9 February 1999 (1999-02-09) column 4, line 45 -column 9, line 7 ----- -/-	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 2004

Date of mailing of the international search report

30/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zimpfer, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/09981

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 627 481 A (ALBEMARLE CORP) 7 December 1994 (1994-12-07) page 2, line 20 -page 4, line 22 -----</p>	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/09981

Patent document cited in search report			Publication date		Patent family member(s)		Publication date	
US 2003144153	A1	31-07-2003	US	2003064897	A1		03-04-2003	
			US	2003036484	A1		20-02-2003	
			WO	02053675	A1		11-07-2002	
			WO	02053676	A1		11-07-2002	
			WO	03016425	A1		27-02-2003	
			CA	2433586	A1		11-07-2002	
			EP	1356010	A1		29-10-2003	
			NO	20032921	A		21-08-2003	
			CA	2433589	A1		11-07-2002	
			EP	1346006	A1		24-09-2003	
NO	20032920	A		21-08-2003				
WO 03093392	A	13-11-2003	WO	03093392	A1		13-11-2003	
US 5869434	A	09-02-1999	DE	4420455	A1		14-12-1995	
			AT	178644	T		15-04-1999	
			AU	691931	B2		28-05-1998	
			AU	2737695	A		05-01-1996	
			CA	2192998	A1		21-12-1995	
			DE	59505598	D1		12-05-1999	
			DK	765368	T3		18-10-1999	
			WO	9534610	A1		21-12-1995	
			EP	0765368	A1		02-04-1997	
			ES	2129829	T3		16-06-1999	
			GR	3030018	T3		30-07-1999	
			NO	964473	A		21-10-1996	
			ZA	9504846	A		13-12-1995	
EP 0627481	A	07-12-1994	AU	688770	B2		19-03-1998	
			AU	6947794	A		20-12-1994	
			DE	69413122	D1		15-10-1998	
			DE	69413122	T2		28-01-1999	
			DK	627481	T3		08-02-1999	
			EP	0627481	A1		07-12-1994	
			NO	942000	A		02-12-1994	
			WO	9428087	A1		08-12-1994	
			US	5432152	A		11-07-1995	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/09981

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09K7/06		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	US 2003/144153 A1 (BURROWS-LAWSON KIMBERLY ET AL) 31. Juli 2003 (2003-07-31) Absatz '0102! Absatz '0064! - Absatz '0071! ----	1-26
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200380 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H01, AN 2003-865897 XP002267202 & WO 03 093392 A (PETROLEUM OIL & GAS CORP SOUTH AFRICA PR), 13. November 2003 (2003-11-13) Zusammenfassung ----	1-26
A	US 5 869 434 A (VON TAPAVICZA STEPHAN ET AL) 9. Februar 1999 (1999-02-09) Spalte 4, Zeile 45 -Spalte 9, Zeile 7 ---- -/--	1-26
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">19. Januar 2004</div>		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">30/01/2004</div>
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Zimpfer, E</div>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/09981

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 627 481 A (ALBEMARLE CORP) 7. Dezember 1994 (1994-12-07) Seite 2, Zeile 20 -Seite 4, Zeile 22 -----	1-26

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/09981

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US 2003144153	A1	31-07-2003	US	2003064897	A1		03-04-2003	
			US	2003036484	A1		20-02-2003	
			WO	02053675	A1		11-07-2002	
			WO	02053676	A1		11-07-2002	
			WO	03016425	A1		27-02-2003	
			CA	2433586	A1		11-07-2002	
			EP	1356010	A1		29-10-2003	
			NO	20032921	A		21-08-2003	
			CA	2433589	A1		11-07-2002	
			EP	1346006	A1		24-09-2003	
NO	20032920	A		21-08-2003				
<hr/>								
WO 03093392	A	13-11-2003	WO	03093392	A1		13-11-2003	
<hr/>								
US 5869434	A	09-02-1999	DE	4420455	A1		14-12-1995	
			AT	178644	T		15-04-1999	
			AU	691931	B2		28-05-1998	
			AU	2737695	A		05-01-1996	
			CA	2192998	A1		21-12-1995	
			DE	59505598	D1		12-05-1999	
			DK	765368	T3		18-10-1999	
			WO	9534610	A1		21-12-1995	
			EP	0765368	A1		02-04-1997	
			ES	2129829	T3		16-06-1999	
			GR	3030018	T3		30-07-1999	
			NO	964473	A		21-10-1996	
			ZA	9504846	A		13-12-1995	
<hr/>								
EP 0627481	A	07-12-1994	AU	688770	B2		19-03-1998	
			AU	6947794	A		20-12-1994	
			DE	69413122	D1		15-10-1998	
			DE	69413122	T2		28-01-1999	
			DK	627481	T3		08-02-1999	
			EP	0627481	A1		07-12-1994	
			NO	942000	A		02-12-1994	
			WO	9428087	A1		08-12-1994	
			US	5432152	A		11-07-1995	